

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-42650

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)IntCl <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 3 2 B 31/30		7141-4F		
B 2 9 C 47/88		7717-4F		
B 3 2 B 15/08	1 0 4	7148-4F		
27/36		7016-4F		
31/26		7141-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-226389

(22)出願日 平成3年(1991)8月13日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 和気 亮介

兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵  
株式会社広畑製鐵所内

(72)発明者 吉原 良一

兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵  
株式会社広畑製鐵所内

(72)発明者 高野 浩次郎

兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵  
株式会社広畑製鐵所内

(74)代理人 弁理士 秋沢 政光 (外1名)

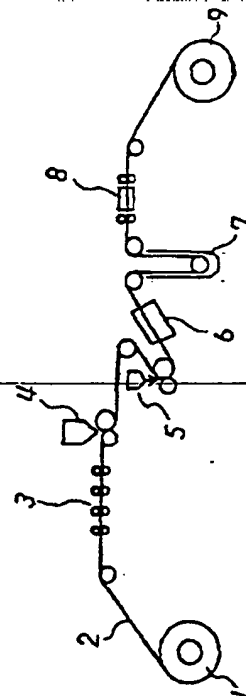
(54)【発明の名称】 密着性、加工性に優れた両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 密着性、加工性に優れた両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板の製造方法を提供する。

【構成】 鋼板2の両面に熱可塑性ポリエステル樹脂をTダイ・エクストリュージョン法でラミネートする。片面をラミネート4した後、もう一方の面をラミネート5する時の鋼板温度を150℃以下、100℃以上としてTダイ・エクストリュージョンラミネートを行う。この両面ラミネート鋼板を160℃以上、230℃以下の温度で2秒以上、20秒以内の時間再加熱6し、直ちに冷却7する。

【効果】 二回目のラミネートを150℃以下で行うことにより、一回目にラミネートされた熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムが二回目のラミネート時の裏面ロールで疵が付かない。両面ラミネート後に再加熱することにより、ラミネートフィルムと鋼板との密着性が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の両面に熱可塑性ポリエステル樹脂をTダイ・エクストリュージョン法でラミネートする方法に於いて、片面をラミネートした後、もう一方の面をラミネートする時の鋼板温度を150℃以下、100℃以上としてTダイ・エクストリュージョンラミネートを行い、この両面ラミネート鋼板を160℃以上、230℃以下の温度で2秒以上、20秒以内の時間再加熱し、直ちに冷却することを特徴とする密着性、加工性に優れた両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、密着性、加工性に優れた両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板の製造方法に関するものである。本発明法により製造した鋼板は、各種の缶詰用容器、およびエアゾール缶等の容器用材料として使用できる。

## 【0002】

【従来の技術】 容器用の両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板の製造方法としては、予め製造した熱可塑性フィルムを加熱した鋼板に熱接着する方法が一般的である（特開昭58-82717号公報、特開昭61-20736号公報、特開昭61-149340号公報、特開昭61-149341号公報、特開平1-249331号公報）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、熱ラミネート法は予めフィルムを製造することが必要であり、ラミネート鋼板の製造費用が高くなる欠点を有する。また、接着する際に接着剤が必要であったり、接着剤を使用しない場合は、鋼板の温度、ラミネート時のラミネートロール温度等の操業条件を厳しく管理する必要があった。

【0004】 フィルムの熱ラミネート法と異なり、Tダイ・エクストリュージョン法の場合は設備配置の制約から両面同時ラミネートが難しい。従って、一台の押出機でまず片面を、次いでもう一台の押出機でもう一方の面をラミネートする必要がある。この時、第一回目の押出機によるエクストリュージョンラミネートでは、鋼板側の温度を任意に選択することが可能である。しかし、二回目のエクストリュージョンでは、裏面側に熱可塑性樹脂がラミネートされているため高温でのラミネートは難しい。即ち、裏面にラミネートした熱可塑性樹脂の軟化点以上に鋼板を加熱するとラミネートフィルムが軟化し、ロール疵が転写されるばかりでなく、熱可塑性ポリエステル樹脂の場合は結晶化、熱収縮等の変化がフィルムで生ずる。従って、表裏に同種の熱可塑性ポリエステル樹脂をラミネートした場合でも、時として最初にラミネートしたフィルムの加工性、密着性が劣化する等の不都合が生ずる。

【0005】 本発明の目的は、Tダイ・エクストリュージョン法で、樹脂ペレットを使用して直接鋼板の両面に熱可塑性ポリエステル樹脂をラミネートし、両面ともに密着性、加工性に優れたラミネート鋼板を製造することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、鋼板の両面に熱可塑性ポリエステル樹脂をTダイ・エクストリュージョン法でラミネートする方法に於いて、片面をラミネートした後、もう一方の面をラミネートする時の鋼板温度を150℃以下、100℃以上としてTダイ・エクストリュージョンラミネートを行い、この両面ラミネート鋼板を160℃以上、230℃以下の温度で2秒以上、20秒以内の時間再加熱し、直ちに冷却することを特徴とする密着性、加工性に優れた両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板の製造方法である。

## 【0007】

【作用】 第二回目のエクストリュージョンラミネートを150℃以下、100℃以上の温度で行い、しかる後に再度鋼板を加熱し、所定の温度で一定時間保持した後冷却することで、所期の性能を持った両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板が得られることが判明した。

【0008】 以下、本発明を詳しく説明する。

【0009】 図1に、本発明の製造方法を実施する製造設備の一例を示した。巻き戻しリール1から払い出された鋼帯2は、先ず加熱ロール3で所定の温度まで加熱される。次に、Tダイ14で片面がラミネートされ、続いてTダイII5でもう一方の面がラミネートされる。両面ラミネートされた鋼帯は、誘導加熱装置6で再加熱され、次いで、冷却槽7で30～70℃の温水で冷却され、乾燥炉8で乾燥後、巻き取りリール9で巻き取られる。図1には加熱方法および冷却方法の一例を示したので、本発明の製造方法に於いて加熱、冷却方法は特に限定されるものではない。

【0010】 以下、この製造工程に沿って、順次本発明の内容を詳しく説明する。

【0011】 先ず、本発明に使用する鋼板であるが、容器用材料として一般的な電気ばりき、ティンフリースチール、電気亜鉛めっき鋼板等が使用でき、特に限定するものではない。

【0012】 第一回目のエクストリュージョンラミネート前の鋼帯の加熱温度は特に限定する必要はないが、余り高温でエクストリュージョンラミネートすると、次にもう一方の面がラミネートされるまでの間に、ラミネートされた熱可塑性ポリエステル樹脂が結晶化するため、150℃以下とするのが好ましい。また、この時の鋼板温度の下限は100℃で、これ未満の温度では鋼板とラミネートフィルムとの密着性が確保できない。

【0013】 次に、第二回目のエクストリュージョンラミネートの温度であるが、この時の鋼板温度は150℃

以下、好ましくは130℃以下、100℃以上とする必要がある。銅板温度が150℃超の場合は、第一回目の押出機でラミネートされたフィルムが軟化し、ラミネートロールの模様転写され、その後の熱処理でも発生した模様（ロールの模様とは、ラミネートロールの研磨目および摺り疵跡がフィルム面に転写されたものを言う）が消えず、製品外観として好ましくない他、若干ではあるが樹脂組成によっては結晶化が進行し、熱処理後でもこの結晶化を軽減できず、ラミネート銅板の密着性、加工性が劣化する等の問題が生ずる。このため、150℃以下、好ましくは熱可塑性ポリエステル樹脂が結晶化しない130℃以下で第二回目のエクストリュージョンラミネートを行う。また、100℃以上としたのは、この温度未満ではラミネートフィルムと銅板との一次密着性が確保されず、再加熱までの通板の間に剥離する恐れがあるためである。

【0014】両面が熱可塑性ポリエステル樹脂でエクストリュージョンラミネートされた銅板は、160℃以上、230℃以下の温度で2～20秒間保持された後、冷却される。これは、エクストリュージョンラミネートされたフィルムと銅板との密着性の向上を図り、絞り加工等の加工性を確保することが目的である。160℃未満、また、2秒未満の加熱では密着性が確保されないことから下限値が限定される。一方、230℃を越えた温度で加熱した場合はフィルムの一部が溶融し、銅板との間にボイドを生じるため、加熱は230℃以下で行う必要がある。また、20秒を越えた時間、特に160～200℃で銅板を保持した場合、熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶化が進み、銅板とフィルムとの密着性が確保されないばかりか、加工性が劣化する。このため、銅板の温度保持は20秒以下とする必要がある。

【0015】銅板を加熱した後の冷却条件については、本発明では特に限定するものではないが、上記した通り、160～200℃で20秒超保持した場合、熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶化が進むので、できるだけ速やかに冷却する必要がある。調査結果では、1℃/秒以上の速度で冷却すれば結晶化も小さく、密着性、加工性に優れた両面ラミネート銅板が得られることを確認している。通常の冷却方法（大気中で放冷）で1℃/秒程度の冷却速度の確保は可能であり、冷却速度については特に規定しないが、図1に示した如く、温水で冷却するの

が温度履歴を制御する上で好ましい方法である。

【0016】なお、本発明で熱可塑性ポリエステル樹脂としては、PET（ポリエチレンテレフタレート）を主成分とし、若干の変成、およびブレンド、アロイ化等を行ったものが使用できる。即ち、純粋なPETの場合、結晶化速度が速く、銅板との密着性が劣る。これらPETの欠点を補う方法として、エチレングリコールに代えてプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール成分を使用したり、またイソフタル酸に代えてアジピン酸、セバシン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸等の酸成分を使用した共重合PETが使用可能である。純粋なPETとPI（ポリエチレンイソフタレート）とをブレンドした混合組成のポリエステル樹脂、一部エステル置換したアロイ化樹脂等も使用可能である。更に、上記した樹脂組成物にポリエチレン、ポリプロピレン樹脂をアロイ化した樹脂も使用可能である。即ち、目的に応じてPETを主成分とした変成ポリエステル樹脂が使用可能であり、特に、熱可塑性ポリエステル樹脂の成分について限定するものではない。

【0017】

【実施例1】両面に薄クロムめっきしたティンブリースチール（Cr付着量80mg/m<sup>2</sup>）に、先ず、銅板温度を変化させて、Tダイ・エクストリュージョン法によって、ポリエチレン・テレフタレート・イソフタレート共重合体樹脂（イソフタレート/テレフタレート比は1/4（テレフタレート成分が80%））を30μの厚みでラミネートした。次いで、同じ樹脂成分に酸化チタンを重量比で15%混入した白色の熱可塑性ポリエステル樹脂を、Tダイ・エクストリュージョン法でもう一方の面に30μの厚みでラミネートした。

【0018】次いで、種々の温度・時間で上記両面ラミネート銅板を加熱した後60℃の温水で冷却、温風で乾燥後、製品とした。これら製品のサンプルを、容器材料としての各種特性について調査した。結果を表1に整理した。尚、表1の評価項目の内\*1Tピール強度、\*2カップ絞り後塗膜欠陥、およびラミネート面の外観については第一回目ラミネート面で評価し、\*3耐糸錆性については第二回目ラミネート面について評価した。

【0019】

【表1】

試験番号		一回目 ラミネート 時鋼板 温度℃	二回目 ラミネート 時鋼板 温度℃	加熱 温度 ℃	加熱 時間 秒	*1 Tピール 強度 kg/cm	*2 カップ絞り 後壁膜 欠陥(mA)	*3 耐米 腐性 評点	一回目 ラミネート 面の外 観	総合
1	本 発 明 例	150	120	180	5	7114切断	0.0	4	良好	◎
2		130	120	180	5	"	0.0	4	良好	◎
3		110	120	180	5	"	0.0	4	良好	◎
4		130	145	180	5	"	0.0	4	良好	◎
5		130	100	180	5	"	0.0	4	良好	◎
6		130	120	225	2	"	0.0	4	良好	◎
7		130	120	160	10	"	0.0	4	良好	◎
8		130	120	160	18	"	0.0	4	良好	◎
9	比 較 例	130	160	180	10	"	0.0	4	凸模様	△
10		90	90	180	10	"	0.5	3	シワ発生	×
11		130	130	150	10	1.2	0.2	4	良好	△
12		130	130	235	10	7114切断	0.6	4	ブツ発生	×
13		130	130	170	25	"	0.5	3	白色化	×
14		130	130	220	1	"	0.8	4	良好	×

## 【0020】

【実施例2】両面に薄クロムめっきしたティンブリースチール(Cr付着量80mg/m<sup>2</sup>)に、鋼板温度130℃で、Tダイ・エクストリュージョン法によって各種熱可塑性ポリエステル樹脂を30μの厚みでラミネートした。次いで、特に鋼板を冷却または加熱することなく、第一回目Tダイ・エクストリュージョンと同じ樹脂成分に酸化チタンを重量比で15%混入した白色の熱可塑性ポリエステル樹脂を、Tダイ・エクストリュージョン法でもう一方の面に30μの厚みでラミネートした。

この時の鋼板温度は130～110℃であった。

【0021】上記両面ラミネート鋼板を、170℃で10秒加熱した。次いで60℃の温水で冷却、温風で乾燥後、製品とした。これら製品のサンプルを、容器材料としての各種特性について調査した。結果を表2に整理した。尚、表1同様に、\*1、\*2の評価については第一回目ラミネート面、\*3の評価については第二回目ラミネート面について実施した。

## 【0022】

## 【表2】

(5)

特開平5-42650

試験 番号	樹脂組成				*1 Tピール 強度 (kg/cm)	*2 カップ絞り 後塗膜欠陥 (mm)	*3 耐糸錆性 (評点)
	ポリイソ シアナレート	ポリイソ シアナレート	ポリイソ シアナレート	ポリイソ シアナレート			
1	90	10	0	0	718L切断	0.0	4
2	70	30	0	0	718L切断	0.0	4
3	40	60	0	0	718L切断	0.0	4
4	70	20	10	0	718L切断	0.0	4
5	70	20	0	10	718L切断	0.0	4
6	70	25	0	5	718L切断	0.0	4
7	50	0	50	0	718L切断	0.0	4
8	50	10	40	0	718L切断	0.0	4
9	60	30	5	5	718L切断	0.0	4

【0023】試験方法は以下の通りである。

【0024】\*1 Tピール強度…試料面同志を熱融着後、Tピール強度を測定した。熱融着は、240℃で10秒間、加圧(5kg/cm<sup>2</sup>)で行った。熱融着後の試料を室温まで冷却してTピール強度を測定した。

【0025】\*2 カップ絞り後塗膜欠陥…50mmφ×3.0mm高さのカップ絞りを行った。このカップに1.5%NaCl溶液を入れ、次いで中央に陰極を入れ、この電極とカップの間に6.0Vの電圧をかけた。電極とカップ間に流れる電流を測定した。

【0026】\*3 耐糸錆性…先端が鋭敏なナイフでラミネート面の樹脂層にクロスカットを入れ、この試料を3時間塩水噴霧試験した。塩水試験後のサンプルを50℃、相対湿度80%の雰囲気で一箇月間経時した。経時後の糸錆の発生状況を、標準サンプルと比較評価し、5(良)←→(不良)の五段階評価した。

【0027】表1に示した通り、本発明の方法で製造した両面ラミネート鋼板は優れた密着性と加工性を有している。一方、ラミネート時の鋼板温度またはラミネート後の熱処理条件が不適当なものは、ラミネート面の外観が悪かったり、密着性、加工性に劣った。

【0028】表2に示した通り、本発明は種々の組成の熱可塑性ポリエステル樹脂に適用可能であり、密着性、加工性に優れた両面ラミネート鋼板の製造技術として優れたものである。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法により、優れた特性を持った両面熱可塑性ポリエステル樹脂ラミネート鋼板を容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を実施する製造設備例を示す図である。

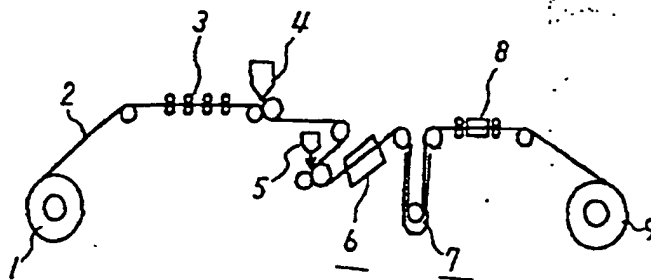
【符号の説明】

- 1 巻き戻しリール
- 2 鋼帯
- 3 加熱ロール
- 4 TダイI
- 5 TダイII
- 6 誘導加熱装置
- 7 冷却槽
- 8 乾燥炉
- 9 巻き取りリール

(6)

特開平5-42650

【図1】



*translation of*  
*01-D1*

[Translation Japanese/English]

(19) [Identification of the office or organization publishing the document] Japan Patent Office  
(JP)

(12) [Plain language designation of the kind of document] KOKAI TOKKYO KOHO (A)

(11) [Publication number] TOKKAI HEI  
5-042650

(43) [Date of publication of application]  
23.2.1993 (HEISEI 05)

(51) [INT Cl<sup>s</sup>]

B32B 31/30	7141-4F
B29C 47/88	7717-4F
B32B 15/08 104	7148-4F
27/36	7016-4F
31/26	7141-4F

[Request for examination] not requested

[No. of claims] 1

[pages] 6

(21) [Application number] TOKUGAN HEI 3-226389

(22) [Date of filing] 13.08.1991 HEISEI 3

(71) [Applicant]

[ID] 000006655

[Name] NIPPON STEEL CORPORATION

[Address] TOKYO-TO CHIYODA-KU OTEMACHI 2 CHOME  
6 BAN 3 GO

(72) [Inventor]

[Name] WAKE, RYOSUKE

[Address] HYOGO-KEN HIMEJISHI HIROHATA-KU FUJI-  
CHO 1 NIPPON STEEL CORPORATION

(72) [Inventor]

[Name] YOSHIHARA RYOICHI

[Address] HYOGO-KEN HIMEJISHI HIROHATA-KU FUJI-  
CHO 1 NIPPON STEEL CORPORATION

(72) [Inventor]

[Name] TAKANO KOJIRO

[Address] HYOGO-KEN HIMEJISHI HIROHATA-KU FUJI-  
CHO 1 NIPPON STEEL CORPORATION

(74) [Representative]

[Patent Attorney]

[Name] AKISAWA MASAMITSU (et al. 1)

(54) [Title of the Invention]

PRODUCTION OF DOUBLE THERMOPLASTIC POLYESTER

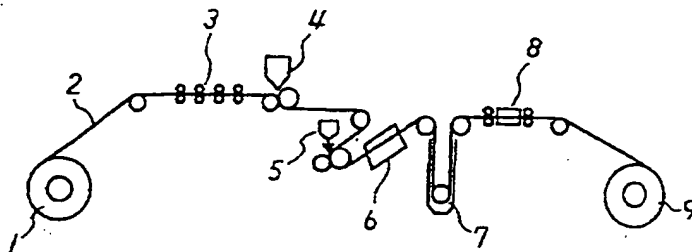
## RESIN LAMINATE STEEL PLATE SUPERIOR IN ADHESION AND PROCESSABILITY

(57) [Abstract]

[PURPOSE] To provide a method for manufacturing double thermoplastic polyester resin laminate steel plate superior in adhesion and processability.

[CONSTITUTION] A thermoplastic polyester resin is laminated on each surface of a steel plate (2) by a T-die extrusion method. After one surface is laminated (4), a T-die extrusion laminate is conducted (5) on the other surface by setting the temperature of the steel plate to 100°C or over and 150°C or below. The double laminate steel plate thus obtained is re-heated at a temperature of 160°C or over and 230°C or below for a 2 to 20 seconds (6) and is immediately cooled down (7).

[Effect] By conducting the second laminate process at a temperature of 150°C or lower, the thermoplastic polyester resin film laminated in the first process is prevented from being flawed by a rear-surface roll during the second laminate process. By re-heating the laminate after the double laminate process, the adhesion of the laminate film with the steel plate is improved.



[CLAIM]

[CLAIM 1] A method for laminating thermoplastic polyester resin on both sides of a steel plate by a T-die extrusion method superior in adhesion and processability, characterized in that, after one surface has been laminated, a T-die extrusion laminating is conducted while keeping the temperature of the steel plate at the time of laminating the other surface to 150 degrees C or lower and 100 degrees C or over, and the double-laminated steel plate is re-heated for two seconds or longer and 20 seconds or shorter at the temperature of 160 degrees C or higher and 230 degrees C or lower, and then it is cooled down immediately.

[Detailed description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a method for manufacturing a double thermoplastic polyester resin laminate steel plate superior in adhesion and processability. The steel plate manufactured with the method under the present invention can be used for materials of containers such as various kinds of containers for canning and aerosol cans.

[0002]

[Prior Art] For a method for manufacturing a double thermoplastic polyester resin laminate steel plate intended for the use with containers, a method wherein a thermoplastic film manufactured in advance is thermally adhered onto a heated steel plate is used in general (JP Publication No. S58-82717A, JP Publication No. S61-20736A, JP Publication No. S61-149340A, JP Publication No. S61-149341A, and JP Publication No. H1-249331A).

[0003]

[Problem to be Solved by the Invention] However, the heat laminating method needs to manufacture a film in advance, and therefore it has a disadvantage that the manufacturing cost of a laminated steel plate becomes high. Moreover, an adhesive agent is necessary for the bonding, or otherwise, in case no adhesive agent is used, the operating conditions such as the temperature of a steel plate and lamination roll temperature during the lamination process needed to be managed severely.

[0004] Unlike the heat laminating method of a film, in the case of a T-die extrusion method, a double-sided simultaneous laminating is difficult due to the restrictions in the arrangement of equipment. Therefore, it is necessary to laminate one side by using an extruder first, and subsequently to laminate another side by using another extruder. At this time, it is possible to arbitrarily choose the steel-plate side temperature during the first extrusion lamination by the extruder. However, during the second extrusion, it is difficult to achieve the



laminati n in high temperature since a thermoplastic resin is laminated on the reverse side. That is, if a steel plate is heated exceeding the softening point of a thermoplastic resin laminated on the reverse side, the laminated film is softened, and it is possible not only that a roll crack is transferred, but such changes as crystallization and thermal shrinkage will occur on the film when a thermoplastic polyester resin is used. Therefore, even in case a thermoplastic polyester resin of the same kind is laminated on both the front and the reverse sides, inconveniences such as the deterioration in the workability and the adhesiveness of the first-laminated film may happen to occur.

[0005] The objective of the present invention is to manufacture a laminate steel plate superior in adhesion and processability on both of its sides by laminating a thermoplastic polyester resin directly on both sides of the steel plate by using resin pellets under the T-die extrusion method.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The scope of the present invention refers to a method for manufacturing a double thermoplastic polyester resin laminate steel plate superior in adhesion and processability, characterized in that, in a method for laminating a thermoplastic polyester resin on both sides of a steel plate under the T-die extrusion method, after laminating one side, a T-die extrusion lamination is performed on the other side while keeping the steel plate temperature of 150 degrees C or lower and 100 degrees C or higher, the both-side laminated steel plate is re-heated at a temperature 160 degrees C or higher and 230 degrees C or lower for two seconds or longer and up to 20 seconds, and then the steel plate is cooled down immediately.

[0007]

[Operation] It became clear that a double thermoplastic polyester resin laminate steel plate featuring the anticipated performance can be obtained, first by performing the second extrusion laminating at a temperature of 150 degrees C or lower and 100 degrees C or higher, re-heating the steel plate, and then cooling it down after retaining it at a specified temperature for a certain period of time.

[0008] Hereinafter, the present invention will be explained in detail.

[0009] Fig. 1 shows an example of a manufacturing facility to implement a manufacturing method according to the present invention. A steel band 2 which is rolled out of a rewinding reel 1 is first heated to the predetermined temperature in a heating roll 3. Next, one side is laminated by a T-die I4, and subsequently the other side is laminated by a T-die II5. The steel belt where both sides are laminated is re-heated by an induction heater 6, cooled down by warm water of 30 degrees to 70 degrees C in a cooling bath 7, dried up in a drying furnace 8, and then taken up by a take-up reel 9. Fig. 1 only shows an example of a heating method and a cooling method, and the present invention is not limited to these specific heating and cooling methods in the manufacturing method according to the present invention.

[0010] Hereinafter, the contents according to the present invention will be described step by step along with the manufacturing process.

[0011] First, for a steel plate to be used according to the present invention, an electro-tinplate, a tin-free steel, an electro-galvanized steel plate, etc., which are materials commonly used for containers, may be used. However, the present invention is not limited to these specific materials.

[0012] Although it is not necessary to particularly limit the heating temperature of the steel band to be applied prior to the first extrusion lamination, it is preferable to set it to 150 degrees C or lower, since, if an extrusion lamination is performed at an excessive high temperature, the laminated thermoplastic polyester resin will be crystallized before the other side is subsequently laminated. In addition, it should be noted that the lower limit of the steel plate temperature at this time is 100 degrees C, and at a temperature below 100 degrees C, the adhesion between the steel plate and the laminate film cannot be secured.

[0013] Next, as for the temperature of the second extrusion lamination, it is necessary that the steel plate temperature at this time should be 150 degrees C or lower, or preferably 130 degrees C or below, and 100 degrees C or higher. In case the steel plate temperature is 150 degrees C or higher, the film that has been laminated through the first extruder will be softened. As a result, various problems that are not desirable in terms of the appearance of a product will occur including those that the pattern of the laminate roll (which implies polishing patterns and sliding scars of a laminate roll) will be transferred, patterns that occurred in the subsequent heat treatment phase will remain. In addition, such other problems that the adhesion and the processability of a laminate steel plate will be deteriorated because the crystallization will slightly proceed depending on the composition of a resin and the crystallization cannot be reduced even through the heat treatment phase. Therefore, the second extrusion lamination should be performed at the temperature of 150 degrees C or lower, or preferably at a temperature of 130 degrees or below where the thermoplastic polyester resin will not be crystallized. In addition, the reason why the temperature of 100 degrees C or higher is set is that there is a risk that the laminate film and the steel plate may be peeled off during the plate feeding process before the re-heating since the primary adhesion between them is not secured below 100 degrees C.

[0014] The steel plate, both sides of which is extrusion-laminated with a thermoplastic polyester resin, is cooled down after being retained for 2 to 20 seconds at a temperature range of 160 degrees C or higher and 230 degrees C or lower. The objective of this process is to improve the adhesion between the extrusion-laminated film and the steel plate, and thus ensuring processability such as the deep drawing. Here, the lower limit value should be limited since the adhesion cannot be secured at a temperature of 160 degrees or below or for the heating time of less than two seconds. On the other hand, if heating is carried out at a temperature of 230 degrees C or over, a part of the film will be melt, thus causing voids between the film and the steel plate, and therefore, the heating should be conducted at a temperature of 230 degrees C or below. In addition, if the heating time exceeds 20 seconds, particularly when the steel plate is retained at a temperature ranging from 160 degrees C and 200 degrees C, the crystallization of thermoplastic polyester resin will proceed, and not only the adhesion between the steel plate and the film will not only be secured, but the processability will be deteriorated. Consequently, it is necessary to limit the time to retain the temperature of the steel plate to 20 seconds or shorter.

[0015] As for the conditions for cooling to be conducted after heating the steel plate, the present invention will not be limited to any specific conditions. However, as described in the above, since the crystallization of thermoplastic polyester resin will proceed when the steel plate is retained for 20 seconds and plus at a temperature between 160 degrees C and 200 degrees C, it is necessary to cool it down as quickly as possible. It was confirmed through a survey that a double laminate steel plate superior in adhesion and processability could be obtained with smaller crystallization when the steel plate is cooled down at the rate of 1 degree C per second. The cooling rate of 1 degree C per second can be secured through a normal cooling method (standing to cool in the atmosphere), and therefore the present invention will not be limited to any specific cooling rate. However, a preferred method for cooling the steel plate is to use warm water, as shown in Fig. 1, in terms of controlling the temperature records.

[0016] It should be noted that, as for a thermoplastic polyester resin according to the present invention, such a resin in which a slight modification, blending, alloying, etc. are performed based on the principal constituent of PET (polyethylene terephthalate) may be used. That is, in the case of a pure PET, the speed of crystallization is slow and the adhesion with a steel plate is inferior. For a method for covering the shortcomings of PET, glycol ingredients such as propylene glycol and neopentyle glycol may be used as a replacement of ethylene glycol, or a copolymer PET which uses acid components of adipic acid, sebacic acid, naphthalene-2, 6-dicarboxylic acid, etc. as a replacement of isophthalic acid. Also, a polyester resin featuring a mixed composition wherein pure PET and PI (polyethylene isophthalate) is blended, alloy-ized resin in which an ester interchange is partially performed, etc. may be usable. Furthermore, a resin wherein a polyethylene or polypropylene resin is alloy-ized to the above-stated resin constituents is also usable. That is, a modified polyester resin whose principal constituent is PET may be used according to intended use, and the present invention is not specifically limited to constituents of a thermoplastic polyester resin.

[0017]

[First-Embodiment] A polyethylene terephthalate isophthalate copolymer resin (isophthalate/terephthalate ratio: 1/4 (a terephthalate constituent is 80%)) was laminated to a tin-free steel (Cr coating: 80mg/m<sup>2</sup>) which is thin-chromium plated on both sides in the thickness of 30 micrometers under the T-die extrusion method, first by changing the steel plate temperature. Subsequently, a white thermoplastic polyester resin which is obtained by mixing titanium oxide with the same resin constituent by the weight ratio of 15% was laminated to the other side in the thickness of 30 micrometers under the T-die extrusion method.

[0018] Then, after heating the above-described double laminate steel plate at various temperatures for various periods of time, the steel plate was cooled down by using warm water of 60 degrees C and dried with warm air to be products. Investigations were made on samples of these products for various characteristics as materials for a container. Table 1 shows the summarized results. It should be noted that, as for the evaluation item of T Peel Strength \*1, Coating Film Failure after Cup-drawing\*2 and Appearance of Laminated Surface in Table 1, evaluations were made on the first laminated surface, and for Filiform Corrosion Resistance \*3, evaluations were made on the second laminated surface.

[0019]

[Table 1]

Test No.		Steel Plate Temp. at 1st Lamination	Steel Plate Temp. at 1st Lamination	Heating Temp. degree C	Heating Time Sec.	*1 T-peel Strength kg/cm	*2 Coating Film Failure after Cup Reducing (mA)	*3 Evaluation Point for Filiform Corrosion Resistance	Appearance of 1st Laminated Surface	Overall
1	Embodiment of Present Invention	150	120	180	5	Film Breakage	0.0	4	Good	OO
2		130	120	180	5	ditto	0.0	4	Good	OO
3		110	120	180	5	ditto	0.0	4	Good	OO
4		130	145	180	5	ditto	0.0	4	Good	OO
5		130	100	180	5	ditto	0.0	4	Good	OO
6		130	120	225	2	ditto	0.0	4	Good	OO
7		130	120	160	10	ditto	0.0	4	Good	OO
8		130	120	160	18	ditto	0.0	4	Good	OO
9	Comparison Example	130	160	180	10	ditto	0.0	4	Roll Pattern	Δ
10		90	90	180	10	ditto	0.5	3	Crease occurred	X
11		130	130	150	10	1.2	0/2	4	Good	OX
12		130	130	235	10	Film Breakage	0.6	4	Seed occurred	X
13		130	130	170	25	ditto	0.5	3	Whitenin g	X
14		130	130	220	1	ditto	0.8	4	Good	X

[0020]

[Second Embodiment] Various thermoplastic polyester resins were laminated, at the steel plate temperature of 130 degrees C, to tin-free steels (Cr coating: 80mg/m<sup>2</sup>) which is thin-chromium plated on both sides in the thickness of 30 micrometers under the T-die extrusion method. Subsequently, a white thermoplastic polyester resin, which is obtained by mixing titanium oxide with the same resin constituent as that of the first T-die extrusion by the weight ratio of 15%, was laminated to the other side in the thickness of 30 micrometers under the T-die extrusion method. The steel plate temperature at this time was in the range of 130 degrees C and 110 degrees C.

[0021] The above-mentioned double lamination steel plate was heated for 10 seconds at 170 degrees C. Subsequently, the steel plate was cooled down with warm water 60-degree C, and dried with warm air to be products. Investigations were made on samples of these products for various characteristics as materials for a container. Table 2 shows the summarized results. It should be noted that, as is the case with Table 1, as for the evaluation items \*1 and \*2, evaluations were made on the first laminated surface, and for the item \*3, evaluations were made on the second laminated surface.

[0022]

[Table 2]

Test No.	Resin Constitution				*1 T-peel Strength kg/cm	*2 Coating Film Failure after Cup Reducing (mA)	*3 Filiform Corrosion Resistance (Evaluation Point)
	Polyethylene Terephthalate	Terephthalate Isophthalate	Polyethylene Terephthalate	Polyethylene			
1	90	10	0	0	Film Breakage	0.0	4
2	70	30	0	0	Film Breakage	0.0	4
3	40	60	0	0	Film Breakage	0.0	4
4	70	20	10	0	Film Breakage	0.0	4
5	70	20	0	10	Film Breakage	0.0	4
6	70	25	0	5	Film Breakage	0.0	4
7	50	0	50	0	Film Breakage	0.0	4
8	50	10	40	0	Film Breakage	0.0	4
9	60	30	5	5	Film Breakage	0.0	4

[0023] Methods for testing are as follows.

[0024] \*1 T Peel Intensity: T Peel intensity was measured after two specimens were thermally fused together. The thermal fusion was performed at 240 degrees C for 10 seconds under a pressurized status (5kg/cm<sup>2</sup>). The specimens were cooled down to the room temperature after the thermal fusion, and T Pee intensity was measured.

[0025] \*2 Coating Film Failure after Cup Reducing: A cup reducing of 50mm (diameter) x 30mm (height) was performed. A 1.5% NaCl solution was put in this cup, then a cathode was inserted in the center, and then the

voltage of 6.0V was applied between an electrode of the cathode and the cup. The current which flows between the electrode and the cup was measured.

[0026] \*3 Filiform Corrosion Resistance: A crosscut was engraved on the resin layer of a laminated surface of a specimen by using an edged knife, and the specimen was subjected to a neutral salt spray test for three hours. After the salt water test, the sample was subjected to an aging for one month under the atmosphere of 50 degrees C and 80% relative humidity. The status of occurrence of filiform corrosion after the aging was compared and evaluated with a standard sample in five grades where 5 is "excellent" and 1 is "failure".

[0027] As shown in Table 1, the double laminate steel plate manufactured with a method according to the present invention has outstanding adhesion and processability. On the other hand, those steel plates whose steel plate temperature during the laminating process or conditions for the thermal treatment after the laminating process is inadequate was found to present bad appearance of the laminated surface or inferior adhesion and processability.

[0028] As shown in Table 2, it is revealed that the present invention can be applied to thermoplastic polyester resins with various composition and is an excellent method for manufacturing double laminate steel plate superior in adhesion and processability.

[0029]

[Effects of the invention] With a method according to the present invention, double thermoplastic polyester resin laminate steel plate having excellent characteristics can be manufactured easily.

[Brief Description of the Drawing]

[Fig. 1] is a drawing showing an example of a manufacturing facility which performs a manufacturing method according to the present invention.

[Description of Numerals]

- 1 Rewinding Reel
- 2 Steel Band
- 3 Heating Roller
- 4 T Die I
- 5 T Die II
- 6 Induction Heater
- 7 Cooling Bath
- 8 Drying Furnace
- 9 Take-up Reel